Über die Kondensation von p-Dimethylaminobenzaldehyd mit Methylbenzimidazol und Dehydracetsäure

Katalytische Hydrierung der Dehydracetsäure

Verkürzte Fassung der

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel

vorgelegt von

Felice Pedrini

von Osco (Kt. Tessin)

BASEL

Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.

1932

Über die Kondensation von p-Dimethylaminobenzaldehyd mit Methylbenzimidazol und Dehydracetsäure

Katalytische Hydrierung der Dehydracetsäure

Verkürzte Fassung der

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel

vorgelegt von

Felice Pedrini

von Osco (Kt. Tessin)

BASEL

Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.

1932

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *H. Rupe* und Dr. *Fr. Fichter*.

Basel, den 5. Juli 1932.

Prof. Dr. *A. Buxtorf*
Dekan.

Herrn *Felice Pedrini* wurde von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel am 5. Juli 1932 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 5. Juli 1932 genehmigten Inauguraldissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit kann eingesehen oder entliehen werden:

1. in der organischen Abteilung der Anstalt der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Sonderabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen XV, Fasciculus Sextus.

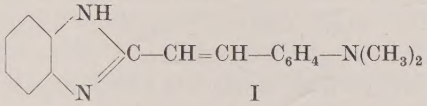
MEINEN LIEBEN ELTERN
IN DANKBARKEIT

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544316_0032

Über p-Dimethylamino-benzal-Ketone III. Zur Kenntnis der auxochromen Gruppen

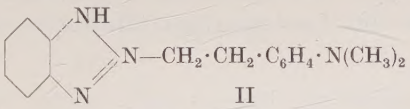
Unlängst wurden von *Rupe*, *Collin* und *Schmiderer*[1]) und *Rupe*, *Collin* und *Sigg*[2]) Kondensationsprodukte von p-Dimethylamino-benzaldehyd und Ketonen untersucht. Diese Körper sind lebhaft gefärbt, sind selbst Farbstoffe, aber ihre Salze und Jodmethylate sind farblos, der Übergang vom 3- zum 5-wertigen Stickstoff bedingt Farblosigkeit. Die vorliegende Arbeit bedeutet eine Fortsetzung dieser Untersuchungen. Statt eines Ketones mit einer reaktionsfähigen $CO \cdot CH_2$-Gruppe wurde jetzt Methyl-benzimidazol herangezogen, das mit Dimethylamino-benzaldehyd kondensiert ein Benzalderivat lieferte



I

das intensiv gelb gefärbt ist, stark gefärbte und keine farblosen Salze liefert. Auch bei den verschiedensten Verdünnungen bleibt die Farbe bestehen, die Salze sind kräftige Farbstoffe auf tannierter Baumwolle, Wolle und Seide. Ferner ist das Jodmethylat stark braungelb gefärbt[3]). Das Benzalderivat lässt sich leicht katalytisch hydrieren zu einem weissen Körper

p-Dimethylamino-benzyl-methyl-benzimidazol



II

Es ist sehr wahrscheinlich, dass nur die eine, die C=C-Doppelbindung reduziert wurde und nicht die im Imidazolringe, denn es wurde genau die für 1 Mol berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen. *Waser* und *Gratsos*[4]) haben kürzlich darauf aufmerksam gemacht, wie aussergewöhnlich schwer der Imidazolring reduziert wird.

Dehydracetsäure kondensiert sich mit p-Dimethylamino-benzaldehyd leicht zu einem granatrot gefärbten Körper. Er gibt

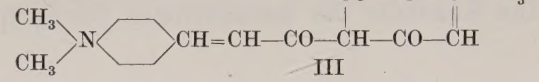
[1]) *Rupe*, *Collin* und *Schmiderer*, Helv. **14**, 1340 (1931).

[2]) *Rupe*, *Collin* und *Sigg*, Helv. **14**, 1355 (1931).

[3]) Unsere bisherige Ansicht, dass nur Dimethylamino-ketone farblose Salze liefern, scheint aber nicht richtig zu sein. Zur Zeit wird (von Herrn *Hagenbach* und Herrn Dr. *Collin*) das Dimethylamino-benzalderivat des Chinaldins studiert. Dieses gibt neben gefärbten auch farblose Salze und ein weisses Jodmethylat.

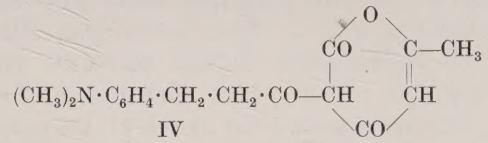
[4]) Helv. **11**, 952 (1928).

ein weisses (kaum etwas gelbstichiges) Chlorhydrat und Perchlorat. Dieses Ketolacton, p-Dimethylamino-cinnamoyl-6-methyl-pyronon, verhält sich also ganz der Regel gemäss:



III

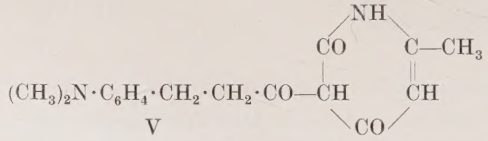
es ist selbst intensiv gefärbt und ein Farbstoff. Die Salze sind farblos, ein Jodmethylat liess sich hier nicht darstellen. Bei der katalytischen Hydrierung wurde 1 Mol Wasserstoff aufgenommen, ein tief gelb gefärbter Körper entstand,



IV

p-Dimethylamino-dihydrocinnamoyl-6-methyl-pyronon,

dessen Chlorhydrat weiss ist, ebenfalls das Oxalat (eine schwach Rosafärbung dürfte wohl von der grossen Empfindlichkeit dieser Salze gegenüber Feuchtigkeit herrühren). Das Benzalderivat selbst ist noch stark gefärbt, weil noch 3 CO-Gruppen und eine Doppelbindung vorhanden sind. Dass die im Ring der Dehydracetsäure vorhandene Doppelbindung in diesem Falle nicht reduziert wurde, ergibt sich daraus — siehe später — dass die vollkommen hydrierte Dehydracetsäure, 6-Methyl-3-aceto-dihydro-pyronon, mit p-Dimethylamino-benzaldehyd kondensiert einen ganz anderen Körper gibt. Behandelt man die Salze dieser Base mit Ammoniak bei 40—50°, dann wird der Pyronring angegriffen unter Bildung eines Imides, Ersatz des Lactonsauerstoffatomes durch NH,



V

die analoge Reaktion mit der Dehydracetsäure ist schon bekannt[1]).

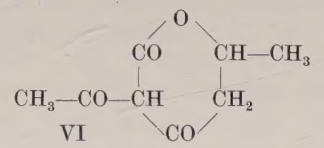
Dehydracetsäure selbst ist erst von *Adkins*, *R. Connor* und *H. Cramer*[2]) katalytisch reduziert worden unter einem Druck von 108—325 Atmosphären bei einer Temperatur von 185—190° mit Nickelkatalysator und Methyl-cyclohexan als Lösungsmittel. Die Reaktionsprodukte waren 4-Heptanon-aceton, Isopropylalkohol und Äthylalkohol. Es waren 5 Mol Wasserstoff aufgenommen worden[3]).

[1]) Ber. **26**, R. 316 (1893).

[2]) Am. Soc. **52**, 5192 (1930).

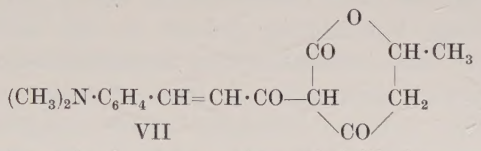
[3]) Über die Hydrierung cyclischer Lactone vgl. *W. Jacobs* und *Scott*, C. **1932**, I. 677.

Ganz anders verläuft die von uns ausgeführte Hydrierung des Natriumsalzes der Säure in wässriger Lösung ohne Überdruck und Temperaturerhöhung, hier entstanden 2 Körper, erstens eine feste Substanz, das cyclische 6-Methyl-3-aceto-dihydropyronon:



VI

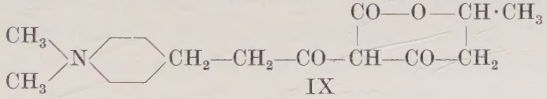
Der Körper gibt ein Monosemicarbazon, kondensiert sich mit Dimethylamino-benzaldehyd zu einem kräftig rot gefärbten Körper:



VII

p-Dimethylamino-cinnamoyl-6-methyl-dihydropyronon,

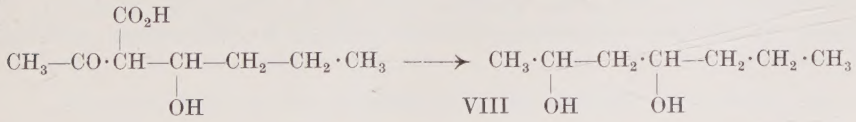
der ganz verschieden ist von dem Kondensationsprodukte der Dehydracetsäure selbst. Daraus geht hervor, dass bei der Hydrierung des Kondensationsproduktes von Dimethylamino-benzaldehyd mit Dehydracetsäure die im Pyronring vorhandene Doppelbindung nicht reduziert wurde, sonst wäre in beiden Fällen derselbe Körper entstanden. Das neue vom Dehydropyron sich ableitende Benzalderivat lässt sich leicht katalytisch hydrieren zu einem hellgelb gefärbten Produkte, dem p-Dimethylamino-phenylpropionyl-6-methyl-dihydro-pyronon,



IX

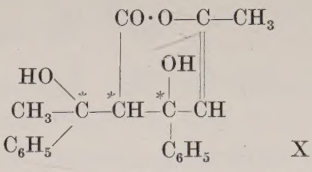
das ein weisses Chlorhydrat liefert. Dies scheint uns bemerkenswert, weil hier bei der Salzbildung Farbaufhellung stattfindet, ohne dass eine Doppelbindung vorhanden wäre. Da das Reduktionsprodukt ein Tetrahydropyronderivat ist, so gibt es als solches vermutlich kein Oxoniumsalz.

Der zweite, flüssige, Körper, der bei der Hydrierung der Dehydracetsäure entstand, ist ein Glykol: 2,4-Oxyheptan VIII, dessen Bildung folgendermassen zu deuten ist: als Zwischenprodukt bildet sich eine β-Ketosäure, welche Kohlendioxyd verliert, worauf die noch vorhandene Ketogruppe reduziert wird:



VIII

Zum Schlusse wurde auch die Einwirkung eines *Grignard*-Salzes auf Dehydracetsäure untersucht, was bisher, wie es scheint, noch nicht ausgeführt wurde. Hier wurden 2 Mol Phenylmagnesiumbromid angelagert. Wir geben dem Körper, der allerdings nur in sehr schlechter Ausbeute entstand, die Formel:



X

ohne sie allerdings bewiesen zu haben. Auf alle Fälle muss ein 1,3-Glykol entstanden sein (Feststellung von 2 OH-Gruppen nach *Zerewitinoff*). Diese Verbindung gehört zu den interessanten Körpern mit 3 unter sich verschiedenen asymmetrischen Kohlenstoffatomen. Es können hier also 4 Racemformen auftreten. Eine kleine Menge einer zweiten Substanz wurde aufgefunden, die aber aus Mangel an Material nicht näher untersucht werden konnte.

Experimenteller Teil.

p-Dimethylamino-benzal-benzimidazol. Formel I.

Die Kondensation des Aldehyds mit Methyl-benzimidazol erfolgt nicht ganz leicht. Es ist dazu eine ziemlich hohe Temperatur und ein Kondensationsmittel notwendig. Wasserfreies Zinkchlorid ist sehr wirksam, aber wir hatten grosse Schwierigkeiten, das neue Kondensationsprodukt von Zinkverbindungen ganz zu befreien, es scheint sich hier ein sehr beständiges Zinkdoppelsalz zu bilden. Mit Erfolg benützten wir Borsäure. 20 g Methyl-benzimidazol[1]) und 21 g p-Dimethyl-amino-benzaldehyd werden in einem kleinen Kolben im Luftbad geschmolzen, man fügt allmählich 5 g Borsäure hinzu, erwärmt während 2 Stunden auf 215° und rührt während dieser Zeit mehrmals mit einem Glasstabe durch. Nach dem Erkalten wird die Schmelze zerkleinert und in verdünnter Salzsäure aufgelöst. Zur Lösung fügt man Ammoniak oder Natriumsulfit, wobei die freie Base in gelben Flocken ausfällt. Nach dem Filtrieren und Auswaschen mit Wasser wird aus Essigester oder Alkohol umkrystallisiert. Schöne gelbe Nadeln vom Smp. 256°.

0,1005 g Subst. gaben 0,2865 g CO_2 und 0,0570 g H_2O
0,1014 g Subst. gaben 14,14 cm^3 N_2 (12°, 739 mm)

$C_{17}H_{17}N_3$	Ber.	C 77,53	H 6,51	N 15,96%
	Gef.	„ 77,74	„ 6,35	„ 16,04%

Perchlorat: Man erhitzt die Base mit 20-proz. Perchlorsäure bis zur Lösung. Beim Erkalten scheidet sich das Perchlorat ab, man krystallisiert am besten aus verdünnter Perchlorsäure aus; lebhaft gelb gefärbte Nadeln, die unter Zersetzung bei 232° schmelzen.

[1]) *Hinsberg* und *König*, B. **28**, 2947 (1895).

0,1150 g Subst. gaben 11,20 cm³ N_2 (11°, 740 mm)
$C_{17}H_{18}N_3O_4Cl$ Ber. N 11,56 Gef. N 11,60%

Jodmethylat: 3 g der Base wurden mit etwas Methylalkohol und 2,5 g Methyljodid im Einschlussrohr 5 Stunden im Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten wird der Rohrinhalt dreimal aus Alkohol umkrystallisiert; das Jodmethylat bildet dunkelgelb bis braun gefärbte Nadeln vom Smp. 234° unter Zersetzung.

0,1020 g Subst. gaben 9,15 cm³ N_2 (13°, 740 mm)
$C_{18}H_{20}N_3J$ Ber. N 10,36 Gef. N 10,27%

Die freie Base löst sich in verdünnter Salzsäure intensiv rot, die Farbe verschwindet nicht auf Zufügen von konz. Säure. Mit einer salzsauren Lösung der Base wurden Ausfärbungen auf tannierter Baumwolle, Wolle und Seide ausgeführt, die Färbungen waren intensiv dunkelgelb, schwach rotstichig. Auch das oxalsaure Salz ist stark gefärbt.

p-Dimethylamino-benzyl-methyl-benzimidazol. Formel II.

20 g der Base wurden mit einer Mischung von 200 cm³ Alkohol, 100 cm³ Essigester und 50 cm³ Wasser nach Zugabe von 35 g Nickelkatalysator mit Wasserstoff geschüttelt. Bei einer Temperatur von 70—74° wurden in 15 Minuten 80 cm³ Wasserstoff aufgenommen und diese Aufnahme blieb ziemlich konstant bis zum Ende des Prozesses. Die Hydrierung kam zum Stillstand, als 1790 cm³ H_2 absorbiert worden waren (berechnet für eine Doppelbindung 1800 cm³). Nach dem Abnutschen vom Katalysator destillierte man Alkohol und Essigester mit Wasserdampf über, das Reduktionsprodukt schied sich in glänzenden, weissen Blättchen ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol oder Essigester den Smp. 187° zeigten. Ausbeute fast quantitativ.

0,0930 g Subst. gaben 0,2633 g CO_2 und 0,0608 g H_2O
0,1025 g Subst. gaben 14,10 cm³ N_2 (14°, 745 mm)
$C_{17}H_{19}N_3$ Ber. C 76,93 H 7,22 N 15,84%
Gef. „ 76,90 „ 7,31 „ 15,78%

Pikrat: Eine Lösung der Base in Alkohol gab mit einer alkoholischen Pikrinsäurelösung sogleich einen Niederschlag. Das Pikrat, aus einer Mischung von Alkohol und Essigester umkrystallisiert, bildet glänzende, gelbgefärbte Blättchen vom Smp. 198°. Schwer löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

0,1060 g Substanz gaben 15,78 cm³ N_2 (14°, 746 mm)
$C_{23}H_{22}O_7N_6$ Ber. N 17,00 Gef. N 17,10%

Kondensation von p-Dimethylamino-benzaldehyd mit Dehydracetsäure. p-Dimethylamino-cinnamoyl-6-methyl-pyronon. Formel III.

Eine Mischung von 20 g Dehydracetsäure[1]) und 20 g Dimethylamino-benzaldehyd wird auf dem Wasserbad geschmolzen. Man gibt zu der Lösung 2—3 Tropfen Piperidin, worauf sich die gelbe Flüssigkeit intensiv rot färbt und nach einiger Zeit rote Krystalle ausscheidet. Man rührt mit einem Glasstabe häufig um, bis die Masse dick wird, was nach einer Stunde der Fall ist. Dann werden nach

[1]) Dargestellt nach der Vorschrift von *Arndt* und *Nachtwey*, B. **57**, 1489 (1924).

dem Erkalten unveränderter Aldehyd und Dehydracetsäure durch Auskochen mit Alkohol entfernt, zurück bleibt eine dunkel granatrot gefärbte Krystallmasse. Zum Umkrystallisieren eignet sich Essigester oder Benzol, aus letzterem scheiden sich grosse, dunkelrote Krystalle mit metallischem Reflex ab, die Lösung zeigt eine schöne Fluoreszenz. Smp. 215°. Sehr schwer in Alkohol löslich, weniger schwer in Essigester oder in Benzol, ziemlich leicht in Amylalkohol und in Chloroform.

0,1072 g Subst. gaben 0,2686 g CO_2 und 0,0563 g H_2O
0,1486 g Subst. gaben 6,10 cm³ N_2 (13°, 738 mm)
$C_{17}H_{17}O_4N$ Ber. C 68,19 H 5,73 N 4,68%
Gef. „ 68,34 „ 5,87 „ 4,68%

Chlorhydrat: Beim Zerreiben der Base mit konz. Salzsäure entsteht ein weisses, schwach gelbstichiges Chlorhydrat, sehr unbeständig. Beim Erhitzen färbt es sich von 80° an dunkelrot und zersetzt sich bei 110° unter starkem Aufschäumen.

Perchlorat: Zerreibt man die Base mit 60-proz. Perchlorsäure, so bildet sich ein weisses Perchlorat, das allerdings an der Luft rasch rot wird. Es wurde auf einer Tonplatte rasch getrocknet und mit absolutem Äther gewaschen. Weisse, etwas grünstichige Nadeln. Sie schmelzen unter Zersetzung bei 150°. Mit einem Tropfen Wasser befeuchtet, wird das Salz sofort rot. Zur Analyse wurde eine Probe im Vakuum bei Zimmertemperatur möglichst rasch getrocknet.

0,1820 g Subst. gaben 4,95 cm³ N_2 (9°, 740 mm)
$C_{17}H_{18}O_8NCl$ Ber. N 3,50 Gef. N 3,17%

Katalytische Hydrierung der Base.
p-Dimethylamino-dihydro-cinnamoyl-6-methyl-pyronon. Formel IV.

19 g der Base kamen mit einer Mischung von 600 cm³ Alkohol, 200 cm³ Essigester und 40 cm³ Wasser nach Zufügen von 30 g Nickelkatalysator zur Hydrierung. In der ersten Stunde wurden bei Raumtemperatur 900 cm³ Wasserstoff aufgenommen, dann verlangsamte sich die Reduktion. Im ganzen wurden 1390 cm³ Wasserstoff verbraucht (berechnet für 1 Doppelbindung: 1400 cm³). Nach dem Absaugen vom Nickelkatalysator und dem Übertreiben von Alkohol und Essigester mit Wasserdampf bleibt im Kolben ein dickes, fast schwarzes Öl zurück, das in der Kälte bald erstarrt. Zur Reinigung wird zweckmässig das schwach rosa gefärbte oxalsaure Salz benützt, Smp. 140°. Das Oxalat wird in wässriger Lösung (unter Zusatz von ein wenig Salzsäure) vorsichtig in der Kälte mit gesättigter Kaliumbicarbonatlösung zersetzt. Die Base scheidet sich dann in gelben Blättchen aus. Nun wird zweimal mit Wasser ausgekocht zur Entfernung des Kaliumoxalates und nach dem Trocknen aus Benzin umkrystallisiert. Dunkelgelbe Blättchen vom Smp. 115°. Leicht löslich in Alkohol, Essigester, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff.

0,1086 g Subst. gaben 0,2702 g CO_2 und 0,0631 g H_2O
0,1188 g Subst. gaben 4,90 cm³ N_2 (12°, 737 mm)
$C_{17}H_{19}O_4N$ Ber. C 67,74 H 6,36 N 4,65%
Gef. „ 67,85 „ 6,50 „ 4,72%

Chlorhydrat: Die Base wird mit verdünnter Salzsäure bis zur Lösung erwärmt, beim Erkalten scheidet sich das Chlorhydrat in farblosen, sehr dünnen Blättchen aus, die ganz beständig sind. Smp. 202°.

0,1519 g Subst. gaben 0,0642 g AgCl
$C_{17}H_{20}O_4N \cdot Cl$ Ber. Cl 10,50 Gef. Cl 10,46%

2-Methyl-5-(p-dimethylamino-dihydro-cinnamoyl)-4,6-diketo-tetrahydro-pyridin. „Imid" der Formel V.

Wird das Oxalat oder das Chlorhydrat in angesäuertem Wasser gelöst und in der Wärme mit konz. Ammoniaklösung versetzt, so scheidet sich das Imid in weissen Flocken aus. Es ist in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Nach dem Umkrystallisieren aus wässrigem Alkohol erhielten wir es in weissen Nadeln vom Smp. 191°.

0,1105 g Subst. gaben 0,2759 g CO_2 und 0,0675 g H_2O
0,1382 g Subst. gaben 11,52 cm³ N_2 (12°, 725 mm)
$C_{17}H_{20}O_3N_2$ Ber. C 67,96 H 6,71 N 9,33%
Gef. „ 68,10 „ 6,83 „ 9,39%

Das Oxalat, das aus sehr konzentrierten Lösungen in grossen, derben, farblosen Krystallen erhalten wird, schmilzt unter Zersetzung bei 150°. Sehr leicht in Wasser löslich.

Katalytische Hydrierung der Dehydracetsäure.
6-Methyl-3-aceto-dihydro-pyronon. Formel VI.

40 g Dehydracetsäure in 600 cm³ Wasser wurden mit Natronlauge neutralisiert (Phenolphtalein). Es zeigte sich indessen, dass die Reduktion am besten verläuft, wenn die Lösung noch schwach sauer ist, es wurden deshalb noch einige g Säure nach der Neutralisation zugegeben. Man fügte nun 90 g Nickelkatalysator dazu und schüttelte mit Wasserstoff; in der ersten Stunde wurden ungefähr 5 Liter aufgenommen, dann aber wurde die Absorption langsamer; im ganzen wurden 18 Liter Wasserstoff aufgenommen. Die Lösung, die alkalisch geworden war, wurde vom Katalysator abgesogen und auf dem Wasserbad bis auf 30—40 cm³ konzentriert, dann mit verdünnter Salzsäure angesäuert, wobei sich ein Öl und ein fester Körper ausschieden. Der letztere wurde scharf abgesogen, durch Aufpressen auf Ton von anhaftendem Öl befreit und aus wenig Wasser umkrystallisiert. Leicht löslich in Wasser und in den meisten organischen Lösungmitteln. Die Lösung gab mit Ferrichlorid eine intensiv rote Farbe. Der Smp. liegt bei 100°.

0,1255 g Subst. gaben 0,2599 g CO_2 und 0,0684 g H_2O
$C_8H_{10}O_4$ Ber. C 56,44 H 5,93%
Gef. „ 56,48 „ 6,10%

Semicarbazon: Auch mit einem Überschuss von Semicarbazid wird nur ein Monosemicarbazon erhalten. Es ist zweifellos, dass hier nur die CO-Gruppe des seitenständigen Acetyls reagiert hatte, da γ-Pyrone selbst nicht mit Ketoreagentien reagieren. Smp. 169°.

0,1070 g Subst. gaben 17,10 cm³ N_2 (9°, 742 mm)
$C_9H_{13}O_4N_3$ Ber. N 18,50 Gef. N 18,66%

2,4-Oxyheptan. Formel VIII.

Das von dem festen Körper abgesogene Filtrat, welches den öligen Körper enthält, wurde mit Natriumcarbonat alkalisch gemacht und mit Äther extrahiert. Auf diese Weise wurde das Glykol gewonnen, das beim Destillieren unter 11 mm Druck bei 113° als farbloses Öl übergeht.

0,2690 g Subst. gaben 0,6262 g CO_2 und 0,2952 g H_2O
$C_7H_{16}O_2$ Ber. C 63,57 H 12,21%
Gef. „ 63,49 „ 12,28%

Es sei hier noch erwähnt, dass wenn die Hydrierung der Dehydracetsäure bei 40—50° durchgeführt wird, etwas mehr Wasserstoff aufgenommen wird, 20—21 Liter für 40 g Säure und die Ausbeute an Glykol auf diese Weise etwas verbessert wird.

Dibenzoylester: Der Ester lässt sich leicht mit Benzoylchlorid und Pyridin darstellen. Farbloses Öl, Sdp. 218—219° unter 11 mm Druck.

0,1474 g Subst. gaben 0,4010 g CO_2 und 0,0922 g H_2O
$C_{19}H_{24}O_4$ Ber. C 74,08 H 7,11%
Gef. „ 74,20 „ 7,00%

Bei wiederholter Destillation zersetzt sich stets ein kleiner Teil des Esters.
Bestimmung des aktiven Wasserstoffs nach *Tschugaeff-Zerewitinoff*:

0,1692 g Subst. gaben 57,70 cm³ CH_4; Ber. 57,43 cm³ CH_4
Auf 2 OH Ber. 25,74 Gef. 25,88%

Kondensation von 6-Methyl-3-aceto-dihydro-pyronon mit p-Dimethylamino-benzaldehyd.

p-Dimethylamino-cinnamoyl-6-methyl-dihydro-pyronon. Formel VII.

10 g des durch Reduktion von Dehydracetsäure erhaltenen Methyl-aceto-dihydro-pyronons wurden mit 10 g p-Dimethylaminobenzaldehyd bei Wasserbadtemperatur geschmolzen und mit einigen Tropfen Piperidin versetzt. Nach einer Stunde, nach häufigem Rühren, war die Masse ganz dick geworden, man kochte nach dem Erkalten mit Alkohol aus zur Entfernung der unveränderten Ausgangsmaterialien. Der neue Körper selbst, der sehr schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln ist, wurde aus heissem Eisessig umkrystallisiert. Es bildet schöne rote, feine Nadeln vom Smp. 210°.

0,1328 g Subst. gaben 5,40 cm³ N_2 (9°, 732 mm)
$C_{17}H_{19}O_4N$ Ber. N 4,65 Gef. N 4,68%

Chlorhydrat: Es wird erhalten, wenn man die Base mit konz. Salzsäure zerreibt. Es bildet nach dem Absaugen, dem Trocknen auf Ton und Waschen mit absolutem Äther ein weisses, etwas grünstichiges Pulver. Schmelzpunkt unter Zersetzung bei 168°.

0,1750 g Subst. gaben 0,0778 g AgCl
$C_{17}H_{20}O_4NCl$ Ber. Cl 10,50 Gef. Cl 11,00%

p-Dimethylamino-dihydro-cinnamoyl-6-methyl-dihydro-pyronon.
(p-Dimethylamino-phenylpropionyl-6-methyl-dihydro-pyronon).
Formel IX.

6 g der eben beschriebenen Base, suspendiert in einer Mischung von 150 cm^3 Alkohol, 30 cm^3 Essigester und 20 cm^3 Wasser wurden unter Zusatz von 12 g Nickelkatalysator mit Wasserstoff geschüttelt. In einer Stunde war die Hydrierung beendigt, aufgenommen: 460 cm^3 H_2, berechnet für eine Doppelbindung: 478 cm^3 H_2. Nach dem Abnutschen vom Katalysator wurden Alkohol und Essigester auf dem Wasserbade abdestilliert, der Rückstand, ein dunkles Öl, wurde beim Stehen und Reiben fest. Zur Reinigung wurde das Chlorhydrat dargestellt, dieses in wenig Wasser gelöst und mit gesättigter Kaliumcarbonatlösung in der Kälte versetzt, dann wurde mit Chloroform extrahiert und das Lösungsmittel abdestilliert. Aus wässrigem Alkohol umkrystallisiert, bildet der Körper hellgelbe Nadeln, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, Smp. 81°.

0,1036 g Subst. gaben 4,08 cm^3 N_2 (10°, 744 mm)
$C_{17}H_{21}O_4N$ Ber. N 4,62 Gef. N 4,59%

Chlorhydrat: Die Base wird mit verdünnter Salzsäure zerrieben, abgesogen, getrocknet und mit absolutem Äther gewaschen. Farbloses Krystallpulver, ziemlich beständig, Smp. 160°.

0,1496 g Subst. gaben 0,0637 g AgCl
$C_{17}H_{22}O_4NCl$ Ber. Cl 10,44 Gef. Cl 10,53%

Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Dehydracetsäure.
Formel X.

Auf eine *Grignard*-Lösung aus 100 g Brombenzol und 16 g Magnesium liess man eine konzentrierte Lösung von 20 g Dehydracetsäure in Benzol einwirken (1 Mol Säure auf 5 Mol Phenylmagnesiumbromid). Eine Reaktion war kaum zu erkennen. Man kochte noch während 12 Stunden, zersetzte mit Eis und verdünnter Salzsäure und verjagte Benzol und Äther durch Destillation mit Wasserdampf. Der feste Rückstand wurde abfiltriert und durch Waschen mit Essigester von Harzen befreit. Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol wurden farblose, dicke Nadeln erhalten vom Smp. 201°. Die Ausbeute war sehr schlecht, sie betrug 4 g.

0,1102 g Subst. gaben 0,2987 g CO_2 und 0,0607 g H_2O
$C_{20}H_{20}O_4$ Ber. C 74,04 H 6,22%
Gef. „ 73,92 „ 6,16%

Bestimmung des aktiven Wasserstoffs nach *Tschugaeff-Zerewitinoff:*
0,1126 g Subst. gaben 15,31 cm^3 CH_4, Ber. 15,56 cm^3 CH_4 auf 2 OH
Ber. 10,50 Gef. 10,32%

Aus dem wässrigen Filtrate des oben beschriebenen Körpers konnte durch Extrahieren mit Äther noch eine in Wasser ziemlich leicht lösliche Substanz vom Smp. 184° in sehr kleiner Menge erhalten werden.

Curriculum vitae.

Am 9. Dezember 1905 wurde ich *Felice Pedrini* von Osco (Tessin) in Mailand geboren, als Sohn des Postbeamten Severino Pedrini und der Giuseppina, geborene Pedrini.

Meine Schulbildung erhielt ich an der Primar-, an der unteren und oberen Realschule von Lugano, wobei ich im Sommer 1924 das Maturitätszeugnis erwarb.

Mit dem Wintersemester 1924 habe ich mich an der Universität Freiburg in der Schweiz immatrikuliert und 2 Jahre im Laboratorium von Herrn Prof. Dr. A. Bistrzycki Chemie als Hauptfach studiert. Seit dem Wintersemester 1926 befinde ich mich an der Universität Basel. Zunächst arbeitete ich im Laboratorium für anorganische Chemie bei Herrn Prof. Dr. Fichter. Im Frühling 1926 bestand ich das erste Vorexamen in anorganischer Chemie und dann trat ich in die organische Abteilung über. Im Sommer 1929 begann ich unter Leitung von Herrn Prof. H. Rupe die vorliegende Arbeit, die im Frühling 1932 ihren Abschluss fand.

In Freiburg besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten: Bistrzycki, Diesbach, Ursprung, Gockel.

In Basel: Fr. Fichter, H. Rupe, P. Ruggli, A. L. Bernoulli, G. Senn, H. Erlenmeyer, W. Altwegg.

Allen diesen Herren spreche ich meinen besten Dank aus, insbesondere aber Herrn Prof. H. Rupe, für das mir entgegengebrachte Wohlwollen und die mannigfaltigen Ratschläge während meiner Studienzeit.